

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 89810091.2

⑸ Int. Cl.⁴: **B 41 M 5/26**

B 41 M 1/30, G 03 C 7/02

⑳ Anmeldetag: 02.02.89

③① Priorität: 03.02.88 CH 381/88

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder: Hofmann, Manfred, Dr.
Route Bel-Air 38
CH-1723 Marly (CH)

⑥④ Verfahren zur Laserbeschriftung pigmentierter Systeme.

⑥⑦ Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischem Material in Form von Gegenständen, Folien und Filmen, wonach das mindestens einen strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoff und mindestens eine weniger strahlungsempfindliche nicht verfärbbare Verbindung enthaltende Material einem Laserstrahl ausgesetzt ist, wobei die Energie des Laserstrahls entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet wird, so dass an den bestrahlten Stellen eine visuelle bunte Kontrastmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man gepulstes Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich liegt, verwendet, und dass man als ausbleichbaren Zusatzstoff mindestens ein Azo- und/oder ein Indanthronpigment und als nicht ausbleichende Verbindung mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet. Die Laserbeschriftung erfolgt über Masken oder mit einem abgelenkten Strahl unter Computer-Steuerung, wobei aber ein gepulster oder pulsmodifizierter Laser verwendet wird.

Beschreibung

Verfahren zur Laserbeschriftung pigmentierter Systeme

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischem Material mit bunter Kontrastmarkierung, sowie das beschriftete Material.

Das Lasermarkieren von Kunststoffgegenständen durch Bildung einer Farbkontrastmarkierung an den bestrahlten Stellen ist bekannt.

So wird beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0036680 vorgeschlagen, einen Gegenstand, von dem wenigstens ein Oberflächenteil aus einem synthetischen Kunstharzmaterial besteht, mit einem Laserstrahl einer bestimmten Intensität zu markieren. Das zu markierende Material enthält einen Farbstoff und eine siliziumhaltige anorganische Verbindung oder einen siliziumhaltigen Farbstoff, wobei sich der Farbstoff durch Laserbestrahlung zersetzt, was an den bestrahlten Stellen zur Bildung einer weissen Markierung mit gutem Farbkontrast gegenüber dem nicht bestrahlten farbigen Teil des Materials führt.

Es ist weiterhin auch bekannt, Kunststoffteile mit einer bunten Kontrastmarkierung zu beschriften. So werden gemäss der europäischen Patentanmeldung Nr. 0190997 hochmolekulare, organische Materialien in Form von Teilen, Folien oder Filmen beschriftet, wobei eine Verfärbung durch Laserbestrahlung verursachender Zusatzstoff, z.B. ein anorganisches und/oder organisches Pigment, verwendet wird. Dabei entsteht an der bestrahlten Stelle des Materials ein Farbumschlag, meistens nach schwarz oder weiss.

Auch die japanische Patentanmeldung Sho 60-155493 befasst sich mit der Laserbeschriftung von Kunststoffteilen oder -filmen mit bunter Kontrastmarkierung, wobei dem Kunststoff ein gelbes Eisenoxid, gegebenenfalls in Abmischung mit einem gelben, gelbstichig grünen oder rotem Pigment, beige mischt wird. Durch Laserbestrahlung verfärbt sich das gelbe Eisenoxid an den bestrahlten Stellen rot, so dass rote, orange oder braune Markierungen entstehen.

Schliesslich werden in der japanischen Patentanmeldung No. 58-210937 Kunststoffzusammensetzungen für die Laserbeschriftung vorgeschlagen, wobei dem Kunststoff zwei verschiedene Farbmittel beige mischt werden, von denen das eine bei der Laserbestrahlung abdampft, sich verfärbt oder ausbleicht und das andere unverändert bleibt, so dass eine farbige Kontrastmarkierung entsteht. Als Beispiele für sich verändernde Farbmittel sind dort einige organische Pigmente und Farbstoffe aufgeführt, währenddem als stabile Verbindungen einige anorganische Pigmente erwähnt sind. Welche Lasergeräte, -energie, -leistung, -wellenlänge und Pulsdauer hierfür anzuwenden sind, ist diesem Dokument nicht zu entnehmen.

Die oben aufgeführten Verfahren bzw. Zusammensetzungen vermögen jedoch den heutigen Anforderungen der Praxis nicht immer zu genügen; meistens wird die Oberfläche des beschrifteten Materials an den bestrahlten Stellen beschädigt, was zu unerwünschten Rillen, Vertiefungen oder Verätzungen führt und darüber hinaus zu Markierungen ungenügender allgemeiner Qualitäten, wie ungenügende Abrieb- und Kratzfestigkeit, schlechte Beständigkeit gegen Chemikalien und Verschmutzung sowie Deformation, und unsaubere Randzonen, führt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischem Material in Form von Gegenständen, Folien und Filmen, wonach das mindestens einen strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoff und mindestens eine weniger strahlungsempfindliche nicht ausbleichende Verbindung enthaltende Material einem Laserstrahl ausgesetzt ist, wobei die Energie des Laserstrahls entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet wird, so dass an den bestrahlten Stellen eine visuelle bunte Kontrastmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man gepulstes Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich liegt, verwendet, und dass man als ausbleichbaren Zusatzstoff mindestens ein Azo- und/oder ein Indanthronpigment und als nicht ausbleichende Verbindung mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet.

Das hochmolekulare organische Material kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Es kann sich z.B. um Naturharze, trocknende Öle oder Kautschuk handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, beispielsweise um Chlorkautschuk, um ölmodifizierte Alkydharze oder um Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseäther, und besonders um vollsynthetische organische Polyplaste, das heisst um Kunststoffe, die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt sind. Aus der Klasse dieser Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyäthylen, Polypropylen, Polyisobutylene, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon, insbesondere ABS oder EVA; Polyester, insbesondere hochmolekulare Ester aromatischer Polycarbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen; Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyäther wie Polyphenylenoxid, Polyacetale, die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste; die unter dem Namen "Epoxyharze" bekannten Polyadditions- bzw. Polykondensationsprodukte von Epichlorhydrin mit Diolen oder Polyphenolen und ferner die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie z.B. Alkydharze als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze. Es sei betont, dass nicht nur die einheitlichen Verbindungen, sondern auch Gemische von Polyplasten, sowie Mischkondensate und Mischpolymerisate, wie z.B. solche auf Basis von Butadien, erfindungsgemäss verwendet werden

können.

Hochmolekulare organische Materialien in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben kommen auch in Frage, wie z.B. Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Phenolharze, Melaminharze, Acrylharze und Harnstoff-Formaldehydharze, wobei die daraus erhaltenen Filme erfindungsgemäss beschriftet werden können.

Für das erfindungsgemässe Verfahren besonders geeignete Materialien sind Polyvinylester, wie Polyvinylacetale, ferner Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyäther, insbesondere Polyphenylenoxide, ferner Polyacetale wie Polyoxymethylen, Phenoplaste, Aminoplaste oder Epoxyharze.

Ganz besonders geeignete Materialien sind Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyphenylenoxide oder ein Epoxyharz.

Ganz besonders bevorzugt sind Polymethacrylsäureester, insbesondere Polymethacrylsäuremethylester, und Epoxyharze.

Als strahlungsempfindlicher ausbleichbarer Zusatzstoff kommen Azopigmente in Frage, welche vorzugsweise im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich absorbieren.

Unter sichtbarem Bereich versteht man den Bereich zwischen 0,38 µm und 0,78 µm und unter nahem UV-Bereich den Bereich zwischen 0,25 µm und 0,38 µm.

Erfindungsgemäss in Frage kommende Azopigmente sind z.B. Mono- und Disazopigmente, wie z.B. Mono- oder Disazoverbindungen der Acetoacetarylid-, Pyrazolon-, 2,3-Oxynaphthoesäurearylid-, Barbitursäure-, Thio-barbitursäure-, 2,4,6-Triamino-pyrimidin-1,3- und 3-Cyano-4-methylpyridon-Reihe, sowie die Metallsalze von Azoverbindungen.

Besonders geeignete Azopigmente sind Disazopigmente der Acetoacetarylid-, Pyrazolon- und 2,3-Oxynaphthoesäurearylidreihe. Beispiele von Azopigmenten sind C.I. Nr. Pigment Braun 23, Pigment Orange 31, Pigment Orange 60, Pigment Orange 64, Pigment Scharlach 160, Pigment Rot 220 und Pigment Rot 221, sowie Cyan Blau 2C (Ilford).

Ein Beispiel eines Indanthronpigments ist das Handelsprodukt [®]Cromophtal Blau A3R (C.I. Pigment Blau 60; Ciba-Geigy AG).

Beispiele von erfindungsgemäss nicht ausbleichenden anorganischen Pigmenten sind Metalloxide, wie Titandioxid, Nickel-antimon-titanat, Chrom-antimon-titanat, Manganblau, Manganviolett, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau oder Ultramarinblau, ferner Berlinerblau, Bleichromate, Bleisulfochromate und Zirkonsilikate, wie Zirkonvanadiumblau und Zirkonpräseodymgelb.

Beispiele von organischen Pigmenten als erfindungsgemäss nichtausbleichende Verbindungen sind Anthrachinon-, Flavanthron-, Phthalocyanin-, Perinon-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophthalonpigmente, ferner Metallkomplexe von z.B. Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, sowie das Azokondensationspigment Pigment Gelb C.I. Nr. 93 und das Azopigment Pigment Gelb 116. Beispiele von Anthrachinonpigmenten sind Pigment Rot C.I. Nr. 177 und Pigment Gelb C.I. Nr. 147, ein Beispiel für ein Flavanthronpigment ist Pigment Gelb C.I. Nr. 24, Beispiele für Phthalocyanine sind Pigment Blau C.I. Nr. 15:3 und Pigment Grün C.I. Nr. 7, und ein Beispiel für ein Perylenpigment ist Pigment Rot C.I. Nr. 149.

Als erfindungsgemäss nicht ausbleichende polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Alkylamino-, Cyclohexylamino-, Arylamino-, Hydroxyamino- oder Phenylmercapto-anthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1:2-Chrom- oder Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, ferner Fluoreszenzfarbstoffe, wie solche aus der Cumarin-, Naphthalimid-, Pyrazolin-, Acridin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Oxazin-, Thiazin- oder Benzthiazolreihe. Beispiele hierfür sind Solvent Gelb C.I. Nr. 163 (Anthrachinonderivat), Solvent Schwarz C.I. Nr. 29 (1:2-Chromkomplex), und Pigment Gelb C.I. Nr. 147 (Anthrachinonderivat).

Erfindungsgemäss bevorzugte polymerlösliche Farbstoffe sind die Anthrachinonderivate. Als organische Pigmente sind Kupferphthalocyanin und chloriertes Kupferphthalocyanin und als anorganische Pigmente die Metalloxide, insbesondere Titandioxid, Berlinerblau, die Bleichromate und Bleisulfochromate sowie die Zirkonsilikate bevorzugt.

Zweckmässig verwendet man als nicht ausbleichende Verbindung ein anorganisches oder organisches Pigment oder einen polymerlöslichen Farbstoff, und als ausbleichbaren Zusatzstoff ein Azo- oder Indanthronpigment.

Die obigen, erfindungsgemäss in Frage kommenden anorganischen und organischen Pigmente sowie die polymerlöslichen Farbstoffe können auch in Kombination mit Füllern und/oder Weisspigmenten, wie Titandioxide (Anatas, Rutil), Zinkoxid, Antimontrioxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat oder basisches Bleisilikat, eingesetzt werden.

Sie können aber auch mit anderen, dem Fachmann geläufigen Zusätzen verwendet werden. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass diese Zusätze mit dem erfindungsgemäss verwendeten hochmolekularen organischen Material verträglich sind und dessen mechanische oder sonstige Eigenschaften nicht beeinträchtigen. Geeignete Zusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Stearinsäure oder Behensäure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Magnesiumstearat, Zinkstearat, Aluminiumstearat oder Magnesiumbehenat, ferner quartäre Ammoniumverbindungen, wie Tri-(C₁-C₄)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyäthylénwachs, Harzsäuren, wie Abletinsäure, Kolophoniumseife,

hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, C₁₂-C₁₈-Paraffindisulfonsäuren oder Alkylphenole.

Der erfindungsgemäss ausbleichbare Zusatzstoff und die nicht ausbleichende Verbindung können im erfindungsgemäss in Frage kommenden hochmolekularen organischen Material z.B. in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, vorliegen.

Die Zugabe des ausbleichbaren Zusatzstoffes und der nicht ausbleichenden Verbindung zu dem zu Gegenständen (Formteilen), Folien oder Filmen zu verarbeitenden hochmolekularen organischen Material erfolgt nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise derart, dass man diese beiden Komponenten gegebenenfalls in Form von Masterbatches, dem organischen Material unter Verwendung von Extrudern, Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das erhaltene Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Schleudern, Giessen, Extrudieren oder durch Spritzguss in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit, den hochmolekularen organischen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z.B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können vor oder nach der Einverleibung des erfindungsgemäss in Frage kommenden Zusatzstoffes bzw. der nicht ausbleichenden Verbindung in die Polymeren eingearbeitet werden.

Je nach Verwendungszweck können ferner dem hochmolekularen organischen Material noch weitere Stoffe zugefügt werden, wie beispielsweise Füllstoffe wie Kaolin, Glimmer, Feldspate, Wollastonit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kreide, Calcit und Dolomit, ferner Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Flamm- schutzmittel, Hitzestabilisatoren, Verstärkungsmittel, wie Glasfasern, oder Verarbeitungshilfsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich und dem Fachmann bekannt sind.

Zur Herstellung von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die obigen beiden Farbkomponenten [ausbleichbarer Zusatzstoff/nicht ausbleichende Verbindung] gegebenenfalls zusammen mit weiteren Lack- und Druckfarbenzusätzen, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Der homogenisierte Lack bzw. die Druckfarbe wird dann auf einem Substrat nach an sich bekannten Verfahren aufgetragen und eingebrannt bzw. getrocknet, und der erhaltene Lack- bzw. Druckfarbenfilm dann erfindungsgemäss beschriftet.

Es ist auch möglich, jede dieser Farbkomponenten in einen getrennten Lack- oder Druckfarbenfilm einzuarbeiten, wobei vorzugsweise die untere auf dem Substrat aufgetragene Schicht die nicht ausbleichende Komponente enthält.

Zur Beschriftung der erfindungsgemäss in Frage kommenden hochmolekularen organischen Materialien werden energiereiche Laser-Quellen verwendet. Dabei wird die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens z.B. nahezu auf die Oberfläche des zu markierenden Materials senkrecht gerichtet, gegebenenfalls fokussiert, wobei an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird.

Beispiele für solche Laser-Quellen sind Festkörper-Pulslaser, wie Rubinlaser oder frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser, gepulste Laser mit Zusatzeinrichtung, wie gepulste Farbstofflaser oder Ramanshifter, weiter Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen (Q-Switch, Mode-Locker), beispielsweise auf Basis von CW Nd:YAG-Lasern mit Frequenzvervielfacher, oder CW Ionen-Laser (Ar, Kr), ferner gepulste Metaldampflaser, wie beispielsweise Cu-Dampflaser oder Au-Dampflaser, oder allenfalls leistungsstarke gepulste Halbleiter-Laser, die durch Frequenzverdopplung sichtbares Licht emittieren, ferner gepulste Gaslaser, wie Excimer- und Stickstofflaser.

Je nach eingesetztem Laser-System sind Pulsenergien bis einige Joule, Leistungsdichten bis Terawatt pro cm², Pulsbreiten von Femto-Sekunden bis Micro-Sekunden und Repetitionsraten bis Gigahertz möglich. Vorteilhafterweise werden Pulsenergien von Microjoule bis Joule, Leistungsdichten von Kilowatt pro cm² bis 100 Megawatt pro cm², Pulsbreiten von Micro-Sekunden bis Pico-Sekunden und Repetitionsraten von Hertz bis 250 Megahertz eingesetzt.

Bevorzugt werden gepulste oder pulsmodifizierte frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser oder Metaldampf-Laser, wie Au- oder insbesondere Cu-Dampflaser, sowie Excimer-Laser verwendet.

In der folgenden Tabelle sind einige handelsübliche Laser aufgeführt, die erfindungsgemäss in Frage kommen können.

Tabelle

<u>Art/Vertreter</u>	Kommerzielles Beispiel	Hauptwellenlänge (Nebenwellenlängen) [nm]
<u>Festkörper-Pulslaser</u> • Rubinlaser • Nd:YAG-Laser • Alexandrit-Laser	Lasermetrics (938R6R4L-4) Quanta Ray (DCR 2A) Apollo (7562)	694 (347) 1064, (532, 355, 266) 730-780
Gepulste Laser mit <u>Zusatzeinrichtung</u> , wie • Raman-Shifter • Farbstofflaser	Quanta Ray (RS-1) Lambda Physik FL 2002	UV-IR ca. 300-1000
<u>CW-Laser mit Pulsmodifikation</u> • Nd:YAG (Q-Switch, 2 ω) • Argon (mode-locked)	Lasermetrics (9560QTG) Spectra-Physics	532 514,5
<u>Gepulste Metall-dampflaser</u> • Cu-Dampflaser • Au-Dampflaser • Mn-Dampflaser • Pb-Dampflaser	Plasma-Kinetics 751 Plasma-Kinetics } Oxford Laser CU 25	510, 578 628 534, 1290 723
<u>Halbleiter Diodenlaser</u> " Array	M/A COM Typ LD 65 STANTEL Typ LF 100	ca. 905 (402) ca. 905 (402)
<u>Gepulste Gaslaser</u> Excimer • XeCl • XeF sowie • N ₂	Lambda Physik EMG-103	308 351 337

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird beispielsweise mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser zwischen 0,01 und 1 Joule pro cm² Pulsenergie, etwa 40 Megawatt Spitzenleistung, 6-8 Nano-Sekunden Pulsbreite und 20 Hertz Repetitionsrate (Modell Quanta Ray DCR-2 A der Firma Spectra Physics, Mountain View, California) gearbeitet.

5 Verwendet man einen Cu-Dampfaser (Plasma Kinetics Modell 151) mit Fokussieroptik, so wird beispielsweise mit 250 Millijoule pro cm² Pulsenergie, etwa 10 Kilowatt Spitzenleistung, 30 Nano-Sekunden Pulsbreite und 6 Kilohertz Repetitionsrate belichtet.

Laser mit guter Einstellbarkeit ihrer Laserparameter, wie beispielsweise Pulsenergie und Einwirkzeit, erlauben eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der zu beschriftenden Materfallen.

10 Die optimale, zur Bestrahlung auszuwählende Wellenlänge ist diejenige, bei welcher der strahlungsempfindliche ausbleichbare Zusatzstoff am meisten, die nicht ausbleichende Verbindung und das zu beschriftende organische Material dagegen am wenigsten absorbieren. Bei richtiger Wahl des ausbleichbaren Zusatzstoffes und der nicht ausbleichenden Verbindung ist aber auch eine deutliche Farbänderung möglich, wenn beide die eingestrahlte Wellenlänge absorbieren.

15 Zur Beschriftung mit Lasern kommen im allgemeinen drei verschiedene Verfahren in Frage: das Maskenverfahren, die linienförmige Beschriftung und das Punkt-Matrix-Verfahren. Bei den zwei letztgenannten Beschriftungsarten (dynamische Strahlführung) wird der Laser bevorzugt mit einem Laserbeschriftungssystem gekoppelt, so dass das anorganische Material mit beliebigen, beispielsweise in einem Computer programmierten Ziffern, Buchstaben und Sonderzeichen beschriftet werden kann.

20 Die Wahl des Lasersystems bezüglich Leistung und Repetitionsrate richtet sich grundsätzlich nach dem zur Anwendung gelangenden Beschriftungsverfahren. Hohe Leistung und niedere Repetitionsrate, wie beim Festkörper-Pulsaser und Excimerlaser, werden bevorzugt für Maskenbelichtungen angewandt. Mittlere bis kleine Leistungen und schnelle Repetitionsraten beim gepulsten Metaldampfaser oder beim Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen werden bevorzugt für Beschriftungen angewandt, die eine dynamische Strahlführung erfordern. Die Strahlableitung kann beispielsweise akustooptisch, holographisch, mit Galvo-Spiegeln oder Polygon-Scannern erfolgen. Die dynamische Strahlführung erlaubt eine äusserst flexible Beschriftung oder Markierung, da die Zeichen elektronisch erzeugt werden können.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Beschriftungsarten erhalten werden. Beispiele hierfür sind: Variable Textprogrammierung von numerischen Zeichen mittels Texteingabe
30 über ein Bildschirmterminal, Textprogramme von Standardzeichen oder Sonderzeichen, wie Namenszüge, ferner Initialen und Widmungen, Identitätskarten, Signete oder sich oft wiederholende Daten, fortlaufende Stückzahlnumerierung, Eingabe von Messgrössen, Eingabe eines gespeicherten Programms, Linienbeschriftung oder auch Dekorationen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Kunststoff-Gegenstände, -Formen
35 oder -Folien sowie Lack- und Druckfarben-Filme beschriftet werden. Beispiele hierfür sind Bänder, Tafeln, Rohre und Profile, Tasten und mit Kunststoff umhüllte elektronische Bauteile oder im Zweiphasen-Spritzgussverfahren hergestellte Teile mit unterschiedlichen Einfärbungen.

Typische Anwendungsbeispiele sind die Beschriftung von Schaltern, Leiterplatten, gedruckten Schaltungen, aktiven und passiven elektronischen Komponenten, enkapsulierten Hochspannungstransformatoren, Stecker und Steckdosen, Gehäusen, mechanischen Bestandteilen aus der Feintechnik und der Uhrenindustrie, Fahrzeugbestandteilen, Tastaturen, elektronischen Bauteilen, Kabeln, Rohren, Lacken, Folien, Filmen und Verpackungsfolien, Banknoten, Kreditkarten und Wertschriften, sowie Anzeigefenster und Zifferblätter.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht eine bunte Kontrast-Markierung, welche nicht verwischt werden kann und daher abrieb- und kratzfest ist. Die erfindungsgemäss erhaltenen Markierungen sind ferner
45 korrosionsbeständig, dimensionsstabil, deformationsfrei, licht-, hitze- und wetterbeständig, und gut lesbar und haben saubere Randzonen. Ferner werden die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des so beschrifteten Materials praktisch nicht beeinträchtigt, wie beispielsweise die mechanische Festigkeit und die chemische Resistenz. Die Eindringtiefe der Markierung hängt vom beschrifteten Material ab. Sie beträgt üblicherweise weniger als 1 mm. Das hochmolekulare organische Material wird dabei weitgehendst geschont. Es sind somit Beschriftungen möglich, die keinen von Auge erkennbaren Verlust am Oberflächenglanz bewirken und die Festigkeitseigenschaften des Werkstückes nicht beeinträchtigen.

Gemäss dem vorliegenden Verfahren tritt unter Laserbestrahlung an den bestrahlten Stellen des Materials ein Farbumschlag mit einem ausgeprägten Kontrast ein. Dabei verändert sich die durch das Einfärben des organischen Materials mit den zwei verschiedenen, erfindungsgemäss in Betracht gezogenen Farbstoffkomponenten (= ausbleibbarer Zusatzstoff und nicht ausbleichende Verbindung) erhaltene Mischfarbe derart,
55 dass eine Farbkomponente (bestehend aus einer einzelnen oder mehreren Farbstoffkomponenten) an den bestrahlten Stellen teilweise oder ganz ausbleicht, so dass für den Beobachter nur noch eine andersfarbige Kontrastmarkierung entsprechend der Farbe der resistenten zweiten Farbkomponente (bestehend aus einer einzelnen oder mehreren Farbstoffkomponenten) sichtbar wird.

60 In den folgenden Beispielen bedeuten Teile, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsteile.

Beispiel 1:

45 g Epoxidharz [®]Araldit GY 250 (Diglycidyläther von Bisphenol A mit einem Epoxidgehalt zwischen 5,25-5,4 VAL pro kg, Firma Ciba-Geigy AG, Schweiz) werden mit 5 g [®]Cromophtal Rot G (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 220, Firma Ciba-Geigy AG) vermischt und in einem Scheibenrührer zusammen
65

mit 100 g Glaskugeln während 100 Minuten bei 45°C gut dispergiert (=Farbpaste 1). Ein Lack bestehend aus 9,85 g Epoxidharz®Araldit GY 250 (Ciba-Geigy AG), 2,4 g Härter®HY 956 (flüssiges modifiziertes aliphatisches Polyamin, Ciba-Geigy AG), 0,15 g obiger Farbpaste 1, 0,1 g Farbpaste DWO135 (Epoxidharz-Paste auf Diglycidyläther-Bisphenol-A-Basis mit einem Epoxidgehalt zwischen 5,25-5,4 VAL pro kg und enthaltend 15 Gew.-% Cromophtal Blau A3R, Indanthron, C.I. Pigment Blau 60, Ciba-Geigy AG) und 2 Tropfen eines 5
Netzmittels (FC 430, fluorierter Alkylester, Firma 3M, Schweiz) wird bei 45°C homogen vermischt und von Gasblasen befreit. Der dickflüssige Lack wird mit einem Ziehstab für 100 µm Nassfilmdicke auf eine gereinigte, fettfreie Glasplatte (Mikroskop-Objektträger) aufgetragen und im Trockenschrank während 4 Stunden bei 100°C ausgehärtet.

Die fertige Schicht wird mit einem über zwei orthogonale bewegliche Spiegel abgelenkten Laserstrahl 10
entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung beschriftet. Als Laserquelle wird ein Nd:YAG Puls laser (Quanta Ray DCR 2, Spectra Physics) mit Frequenzverdoppler (Harmonic Generator) und Frequenzfilter (Harmonic Separator) verwendet. Der Laser wird so eingestellt und mit Neutralfiltern abgeschwächt, dass der über eine Linse (Brennweite 200 mm) senkrecht fokussierte Strahl auf der Schicht eine Puls-Energie von 0,2 mJ bei einer Pulsbreite von 10 Nano-Sekunden erreicht. Die Ablenkeinheit mit den 15
orthogonalen, beweglichen Spiegeln ist Bestandteil eines GRETAG 6210 Laserbeschriftungssystems (GRETAG AG, Schweiz). Die so erzielte Beschriftung erscheint grün auf dem dunkelblau-eingefärbten Lack.

Beispiel 2:

Ein Lack bestehend aus 9,8 g Epoxidharz®Araldit GY 250 (gemäß Beispiel 1), 2,4 g Härter®HY 956 20
(gemäß Beispiel 1), 0,15 g Farbpaste DWO132 (Epoxidharz-Paste auf Diglycidyläther-Bisphenol-A-Basis mit einem Epoxidgehalt zwischen 5,25-5,4 VAL pro kg und enthaltend 15 Gew.-% Cromophtal Gelb 3G, Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Gelb 93, Ciba-Geigy AG), 0,1 g Farbpaste DWO133 (Epoxidharz-Paste auf Diglycidyläther-Bisphenol-A-Basis mit einem Epoxidgehalt zwischen 5,25-5,4 VAL pro kg und 25
enthaltend 13,5 Gew.-% Cromophtal Rot G, Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 220, und 1,5 Gew.-% Cromophtal Gelb 30, Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Gelb 93, Ciba-Geigy AG) und 2 Tropfen Netzmittel (FC 430, gemäß Beispiel 1) wird bei 45°C homogen vermischt und von Gasblasen befreit. Der dickflüssige Lack wird mit einem Ziehstab für 100 µm Nassfilmdicke auf eine gereinigte, fettfreie Glasplatte (Mikroskop-Objektträger) aufgetragen und im Trockenschrank während 4 Stunden bei 100°C ausgehärtet.

Die Laserbeschriftung erfolgt analog zu Beispiel 1; es entsteht eine gelbe Beschriftung auf dem orange 30
eingefärbten Hintergrund.

Beispiel 3:

Eine Lacklösung wird durch Auflösen von 75 g Polymethylmethacrylat (PMMA, LUCITE von DuPont) in 425 g Methyl-Ethyl-Keton (MEK) unter Rühren bei Raumtemperatur während 48 Stunden auf einem Magnetrührer 35
hergestellt. Ein erster Farblack wird durch intensive Mischung von 50 g der obigen Lacklösung mit 79 mg Cromophtal Rot G (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 220, Ciba-Geigy AG) im Ultraschallbad hergestellt; ein zweiter Farblack wird auf die gleiche Weise aus 50 g der gleichen Lacklösung und 413 mg Cromophtal Grün GFN (halogeniertes Kupfer-Phthalocyanin, C.I. Pigment Grün 7; Ciba-Geigy AG) 40
hergestellt. Gleiche Teile des ersten und zweiten Farblackes werden homogen vermischt, dann mit einem Ziehstab für 100 µm Nassfilmdicke auf einen Objektträger aufgezogen. Der Film wird während einer Stunde bei 50°C im Trockenschrank getrocknet, dann wie im Beispiel 1 beschriftet; es entsteht eine grüne Beschriftung auf dem violetten Hintergrund.

In Analogie zum obigen Beispiel 3 kann Cromophtal Rot G auch in anderen Systemen, wie in einem PVB- oder PES-Film, als ausbleichbare Verbindung eingesetzt werden. PVB steht für Polyvinylbutyral (z.B. Movital B30H, Hoechst AG), PES für einen Polyester (z.B. Dynapol L206, Dynamit Nobel). Zur Filmbildung können 45
Movital B30H z.B. in 2-Methoxy-ethanol und Dynapol L206 z.B. in Tetrahydrofuran gelöst werden.

Beispiel 4:

100 Teile Polyethylen (Lupolen, BAYER), 2 Teile Calciummetasilikat, 0,6 Teile Glycerin-Monostearat 50
(Gleitmittel), 1 Teil Cromophtal Rot G (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 220, Ciba-Geigy AG) und 3 Teile Titandioxyd werden trocken gemischt und dann mit einem Schneckenextruder bei 180-190°C zu Bändern mit einem Querschnitt von 2 x 21 mm geformt. Die Laserbeschriftung erfolgt analog zu Beispiel 1; es entsteht eine hellgraue Beschriftung auf dem roten Hintergrund. Wird die Beschriftung mit einer Wellenlänge von 355 nm anstelle von 532 nm durchgeführt, so entsteht eine grauschwarze Beschriftung auf dem roten 55
Hintergrund.

Beispiel 5:

100 g Polyacetal-Copolymer Ultraform N 2320 (Polyoxymethylenbasis, BASF) werden mit 0,24 g 60
Cromophtal Braun 5R (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Braun 23, Ciba-Geigy AG), 0,08 g Cromophtal Rot BRN (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 144, Ciba-Geigy AG), 0,18 g Cromophtal Blau A3R (Indanthronpigment, C.I. Pigment Blau 60, Ciba-Geigy AG) und 2 g Titandioxyd trocken gemischt und bei 180-190°C extrudiert. Das so erhaltene granuliert Compound wird bei 180-190°C zu Formteilen (Breite: 5 cm; Länge: 6 cm; Dicke: 2 mm) verspritzt.

Die zu markierenden grauen Flächen werden mit einem Beschriftungssystem GRETAG 6411-System 2 65

(Gretag AG, Schweiz) markiert. Als Laserquelle dient ein kontinuierlich gepumpter, gütegeschalteter Nd:YAG-Laser, der frequenzverdoppelt wird, wobei die Energie des Laserstrahls entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet wird.

- 5 Der Laserstrahl mit einer Energie von 0,1-1,0 mJ und einer Pulsbreite von 100-400 ns (Nano-Sekunden) wird über eine Linse mit einer Brennweite von 160 mm auf die zu markierende Fläche fokussiert. Die erzielte Beschriftung erscheint weiss auf grauem Untergrund.

Beispiel 6:

- 10 100 g Polyacetal-Copolymer [®]Ultraform N 2320 (BASF) werden mit 0,08 g [®]Cromophtal Scharlach RN (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 166, Ciba-Geigy AG), 0,09 g [®]Cromophtal Grün GFN (Kupferphthalocyaninpigment, C.I. Pigment Grün 7) und 0,5 g Titandioxid trocken gemischt. Das erhaltene Granulat wird wie in Beispiel 5 extrudiert, zu Formteilen verspritzt und markiert. Die Markierung erscheint auf dem grauen Untergrund grün.

15 **Beispiel 7:**

- 100 g Polyacetal-Copolymer [®]Ultraform N 2320 (BASF) werden mit 0,1 g [®]Cromophtal Braun 5R (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Braun 23, Ciba-Geigy AG), 0,05 g [®]Cromophtal Blau 4GNP (β -Kupferphthalocyaninpigment, C.I. Pigment Blau 15:3, Ciba-Geigy AG), 0,04 g [®]Cromophtal Rot BRN (Disazokondensationspigment, C.I. Pigment Rot 144, Ciba-Geigy AG) und 1 g Titandioxid trocken gemischt, und das erhaltene Granulat wird wie unter Beispiel 5 beschrieben extrudiert, zu Formteilen verspritzt und markiert. Die Markierung erscheint auf dem grauen Untergrund blau.

Beispiel 8:

- 25 100 g Polypropylen glasgefüllt ([®]PROCOM GC 30H 251, ICI) werden mit 0,74 g eines Masterbatch aus 75 Gew.-% LDPE und 25 Gew.-% [®]Cromophtal Braun 5R, 0,56 g eines Masterbatch aus 75 Gew.-% LDPE und 25 Gew.-% [®]Cromophtal Blau A3R, und 1,43 g eines 70%igen TiO₂-LDPE-Masterbatch gemischt und bei 180-190°C extrudiert, um maximale Dispergierung zu erreichen. Nach dem Granulieren wird das so erhaltene Granulat zu Formteilen verarbeitet und wie unter Beispiel 5 beschrieben markiert. Die Markierung erscheint weiss auf grauem Untergrund.
- 30 [LDPE = "low density" Polyethylen].

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischem Material in Form von Gegenständen, Folien und Filmen, wonach das mindestens einen strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoff und mindestens eine weniger strahlungsempfindliche nicht ausbleichende Verbindung enthaltende Material einem Laserstrahl ausgesetzt ist, wobei die Energie des Laserstrahls entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet wird, so dass an den bestrahlten Stellen eine visuelle bunte Kontrastmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man gepulstes Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich liegt, verwendet, und dass man als ausbleichbaren Zusatzstoff mindestens ein Azo- und/oder ein Indanthronpigment und als nicht ausbleichende Verbindung mindestens ein anorganisches und/oder
- 40 organisches Pigment und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gepulstes Laserlicht mit einem gepulsten oder pulsmodifizierten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser oder einem Metaldampf-Laser oder einem Excimer-Laser erzeugt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als hochmolekulares organisches Material Polyvinylester, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyäther, Polyacetale, Phenoplaste, Aminoplaste oder Epoxyharze verwendet.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyphenylenoxide oder ein Epoxyharz verwendet.
5. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Polymethacrylsäureester oder ein Epoxyharz verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymethacrylsäureester Polymethacrylsäuremethylester verwendet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Azopigmente Mono- oder Disazoverbindungen der Acetoacetarylid-, Pyrazolon-, 2,3-Oxynaphthoesäurearylid-, Barbitursäure-, Thiobarbitursäure-, 2,4,6-Triamino-pyrimidin-1,3- und 3-Cyan-4-methylpyridon-Reihe, sowie Metallsalze von Azoverbindungen, verwendet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Disazopigment der Acetoacetarylid-, Pyrazolon- oder 2,3-Oxynaphthoesäurearylidreihe verwendet.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als nicht ausbleichende Verbindung einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet.
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als polymerlöslichen Farbstoff ein Anthrachinonderivat verwendet.
11. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als anorganisches Pigment Metalloxide, Berlinerblau, Bleichromate, Bleisulfchromate oder Zirkonsilikate verwendet. 5
12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Pigment Kupferphthalocyanin oder chloriertes Kupferphthalocyanin verwendet.
13. Das nach Anspruch 1 beschriftete Material.
14. Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischem Material in Form von Gegenständen, Folien und Filmen, wonach das mindestens einen strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoff und mindestens eine weniger strahlungsempfindliche nicht verfärbbare Verbindung enthaltende Material einem Laserstrahl ausgesetzt ist, wobei die Energie des Laserstrahls entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet wird, so dass an den bestrahlten Stellen eine visuelle bunte Kontrastmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man gepulstes Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich liegt, verwendet, und dass man als ausbleichbaren Zusatzstoff mindestens ein Azo- und/oder ein Indanthronpigment und als nicht verfärbbare Verbindung mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet. 10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 327 508 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89810091.2

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/26, B41M 1/30,
G03C 7/02**

(22) Anmeldetag: 02.02.89

(30) Priorität: 03.02.88 CH 381/88

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

(89) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 06.02.91 Patentblatt 91/06

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Hofmann, Manfred, Dr.
Route Bel-Air 38
CH-1723 Marly(CH)

(54) Verfahren zur Laserbeschriftung pigmentierter Systeme.

(57) Verfahren zur Laserbeschriftung von hochmolekularem organischem Material in Form von Gegenständen, Folien und Filmen, wonach das mindestens einen strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoff und mindestens eine weniger strahlungsempfindliche nicht verfärbbare Verbindung enthaltende Material einem Laserstrahl ausgesetzt ist, wobei die Energie des Laserstrahls entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet wird, so dass an den bestrahlten Stellen eine visuelle bunte Kontrastmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man gepulstes Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich liegt, verwendet, und dass man als ausbleichbaren Zusatzstoff mindestens ein Azo-und/oder ein Indanthronpigment und als nicht ausbleichende Verbindung mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet. Die Laserbeschriftung erfolgt über Masken oder mit einem abgelenkten Strahl unter Computer-Steuerung, wobei aber ein gepulster oder pulsmodifizierter Laser verwendet wird.

EP 0 327 508 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0091

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,Y	EP-A-0 027 532 (SIEMENS AKTIENGESellschaft) * Seite 3, Zeilen 11 - 34 * - - - -	1-14	B 41 M 5/26 G 03 C 7/02 B 41 M 1/30
Y,D	EP-A-0 190 997 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 3, Zeilen 16 - 19 * * Seite 4, Zeilen 5 - 22 * - - - -	1-14	
Y	US-A-4 032 691 (K.KIDO ET AL.) * Spalte 3, Zeile 30 - Spalte 6, Zeile 10 * * Spalte 6, Zeilen 30 - 50; Anspruch 1 * - - - - -	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 41 M G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		05 Dezember 90	BACON,A.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			